

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-113563

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
A01N 59/00
B01J 23/28
B01J 23/30
B01J 23/31
B01J 23/34
B01J 23/652
B01J 23/84
B01J 23/85
B01J 23/89
B01J 27/053
B01J 37/02
C09D 5/14
C09D 5/16
E06B 7/12

(21)Application number : 08-270270

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.1996

(72)Inventor : ENDO EIJI
YONEDA TAKASHIGE
MORIMOTO TAKESHI

(54) PHOTOCATALYST AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively use light energy such as solar light and sufficiently provide stain decomposing and hazing-preventive properties to various kinds of substrates such as glass, tiles, etc., by forming a solid acid on a semiconductive photocatalyst surface.

SOLUTION: This catalyst having excellent stain-proof, hazing-preventive, mildewproof, deodorizing, and anti-bacterial properties is produced by forming a solid acid on a semiconductive photocatalyst surface and the semiconductor photocatalyst is preferably an oxide semiconductor and especially one or more substances selected from TiO₂, Bi₂O₃, In₂O₃, WO₃, ZnO, SrTiO₃, etc., are used. Also, the solid acid to be used consists of oxides as a carrier (carrier oxides) and oxides (deposited oxides) deposited on the surface of the carrier and as the carrier oxides, one or more oxides selected from ZrO₂, SrTiO₃, Fe₂O₃, HfO₂, SiO₂, etc., are preferable and as the deposited oxides, one or more oxides selected from SO₄, WO₃, MoO₃, and B₂O₃ are preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-113563

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 35/02	Z A B	B 0 1 J 35/02	Z A B J
A 0 1 N 59/00		A 0 1 N 59/00	Z
B 0 1 J 23/28	Z A B	B 0 1 J 23/28	Z A B M
23/30	Z A B	23/30	Z A B M
23/31	Z A B	23/31	Z A B M
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-270270

(22) 出願日 平成8年(1996)10月11日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 米田 貴重

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 光触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】太陽光等の光エネルギーの有効利用ができ、各種基体に、汚れ分解能、防曇性、脱臭性、防黴性、抗菌性を実用上十分に付与しうる、光触媒およびその製造方法の提供。

【解決手段】半導体光触媒表面に固体酸を形成させたことを特徴とする光触媒とその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】半導体光触媒表面に固体酸を形成させたことを特徴とする光触媒。

【請求項 2】前記半導体光触媒が、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 および SnO_2 からなる群から選ばれる 1 種以上の半導体光触媒からなる請求項 1 の光触媒。

【請求項 3】半導体光触媒表面に形成された固体酸に、 Fe 、 Mn 、 Pt 、 Os 、 Ir 、 Ru 、 Pd および Rh からなる群から選ばれる 1 種以上の金属または該金属含有化合物が添加されてなる請求項 1 または 2 の光触媒。

【請求項 4】前記金属または該金属含有化合物の添加量が、金属に換算して 0.5～10 重量%である請求項 3 の光触媒。

【請求項 5】基体上に形成された半導体光触媒層上に、固体酸を形成する酸化物の前駆体溶液を塗布した後、熱処理を行って半導体光触媒に固体酸を担持させることを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項 6】半導体光触媒層中の結晶子径が 20 nm 以下となる条件で半導体光触媒層を形成する請求項 5 の光触媒の製造方法。

【請求項 7】固体酸を形成する酸化物の前駆体溶液として、 SO_4 、 WO_3 、 MoO_3 および B_2O_3 からなる群から選ばれる 1 種以上の酸化物の前駆体溶液を用いる請求項 5 または 6 の光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】環境問題の顕著化に伴い、室内空間における防臭性ととも、室内、および室外のガラス、タイル等の建築材料の防汚性、防菌性が求められている。従来、 TiO_2 に代表される半導体光触媒を、スプレーコート法、ディップコート法、スピコート法、スパッタ法、バインダーによる固着等により基板表面に形成し、汚れ分解能、脱臭性、防菌性を付与することが提案されていた（特開平 6-278241）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術で形成した光触媒層は、触媒活性が不十分であり、実用的な観点からは満足のいくものではなかった。

【0004】本発明は、太陽光等の光エネルギーの有効利用ができ、ガラス、タイル等の各種基体に、汚れ分解能および防菌性を実用上十分に付与できる、光触媒およびその製造方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体光触媒表面に固体酸を形成させたことを特徴とする光触媒を提供する。

【0006】本発明の光触媒は、従来最も活性が高いと考えられている P-25（日本エアロジル社製微粉末 TiO_2 ）を上回る防汚性、防曇性、防菌性、防臭性、抗菌性を有する。

【0007】本発明に用いられる半導体光触媒は、化学的安定性、および光触媒活性から酸化物半導体が好ましく、特に、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 および SnO_2 からなる群から選ばれる 1 種以上の半導体光触媒であることが好ましい。

【0008】本発明における固体酸は、半導体光触媒表面とは異なる化学組成を有する。本発明に用いられる固体酸は、担体としての酸化物（以下、担体酸化物という）とその表面に担持される酸化物（以下、担持酸化物という）とからなる。担体酸化物と半導体光触媒とが同一組成である場合は、担持酸化物のみで固体酸を形成する。

【0009】担体酸化物としては、 ZrO_2 、 SrTiO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれる 1 種以上の酸化物が好ましい。担持酸化物としては、強酸性のものが得られ、良好な結果が得られることから、 SO_4 、 WO_3 、 MoO_3 および B_2O_3 からなる群から選ばれる 1 種以上の酸化物が好ましい。前記固体酸において、担持酸化物の担体酸化物表面への担持量は、0.2～20 重量%が適当である。

【0010】光触媒活性をさらに向上させうることから、前記固体酸に、 Fe 、 Mn 、 Pt 、 Os 、 Ir 、 Ru 、 Pd および Rh からなる群から選ばれる 1 種以上の金属または該金属を含有する化合物が添加されることが好ましい。金属含有化合物としては、塩化物や酸化物などが挙げられる。

【0011】前記金属または該金属含有化合物の添加量（金属換算）は、担持酸化物（酸化物換算）に対して 0.5～10 重量%であることが好ましい。添加量が 0.5 重量%未満では添加した効果が充分でなく、10 重量%超では固体酸の表面が金属で覆われる割合が大きくなり、活性は逆に低下する傾向にある。

【0012】本発明における光触媒の形態は、粉体、微粉体、薄膜等種々のものを使用できる。本発明における光触媒を基体上に形成する場合、基体は特に限定されず、ガラス、セラミックス、金属、その他の無機質材料等に適用できる。

【0013】また基体の表面は、基体そのものの表面でもよく、表面処理ガラスの表面処理層表面（例えば、ソルゲル膜、スパッタ膜、CVD 膜、蒸着膜等が設けられた表面）等の基体そのものとは異なる材質の表面でもよい。また、基体の形状は特に限定されない。例えば平面でもよく、全面または部分的に曲率を有するものなど、目的に応じた任意の形状でもよい。

【0014】本発明はまた、基体上に形成された半導体光触媒層上に、固体酸を形成する酸化物の前駆体溶液を塗布した後、熱処理を行って半導体光触媒に酸化物の酸を担持させることを特徴とする光触媒の製造方法を提供する。

【0015】製造方法の例としては、基体上に形成された半導体光触媒層上に、固体酸の担体酸化物を形成する酸化物前駆体溶液を塗布・焼成した後、固体酸の担持酸化物を形成する酸化物前駆体溶液を含浸し、熱処理を行う。

【0016】担体酸化物を形成する酸化物前駆体溶液の塗布方法としては、スプレーコート法、ディップコート法、フレキソ印刷法、スクリーンプリント法、スピコート法等が挙げられる。担体酸化物および担持酸化物としては、前述した酸化物が好適である。

【0017】半導体光触媒層は、1) 半導体光触媒ソル溶液または2) 半導体光触媒前駆体溶液を基体に塗布して形成されることが好ましい。塗布方法としては、前述した方法が挙げられる。

【0018】1) 半導体光触媒ソル溶液としては、 SrTiO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 および SnO_2 からなる群から選ばれる1種以上の酸化物のソル溶液、2) 半導体光触媒前駆体溶液としては、 SrTiO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 および SnO_2 からなる群から選ばれる1種以上の酸化物の前駆体溶液が挙げられる。

【0019】半導体光触媒ソルとしては、半導体光触媒ソル中の酸化物粒子の粒径が20nm以下の半導体光触媒ソルを用いることが好ましい。半導体光触媒ソル溶液を基体に塗布後、半導体光触媒層中の酸化物の結晶子径が20nm以下となる熱処理条件で熱処理を行い半導体光触媒層を形成することが好ましい。

【0020】特に、担体酸化物として、 ZrO_2 、 SrTiO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれる1種以上の酸化物を熱処理により形成する場合、これらの酸化物の結晶子径は20nm以下となる熱処理条件を用いることが好ましい。20nm超では、担持酸化物として好適な SO_4 、 WO_3 、 MoO_3 および B_2O_3 からなる群から選ばれる1種以上の酸化物を前記担体酸化物表面に形成しても超強酸性が発現しにくい。

【0021】半導体光触媒層を、スパッタ法、CVD法または蒸着法により形成することもできる。この場合、前記と同様の理由から、半導体光触媒層中の結晶子径が20nm以下となる条件で半導体光触媒層を形成することが好ましい。

【0022】本発明において、担体酸化物と、半導体光触媒が同一組成の酸化物であれば、光触媒の製造が非常に容易となり、半導体光触媒の表面に、担持酸化物を担持することで本発明の光触媒が得られる。

【0023】具体的には、半導体光触媒層に、担持酸化

物)の前駆体溶液を含浸し、熱処理を行い半導体光触媒に固体酸を担持させることで本発明の光触媒が得られる。担持酸化物としては、前述したように、 SO_4 、 WO_3 、 MoO_3 および B_2O_3 からなる群から選ばれる1種以上の酸化物が好ましい。

【0024】 SO_4 、 WO_3 、 MoO_3 および B_2O_3 の前駆体としては、硫酸(H_2SO_4)、硫酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 、メタタングステン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ 、パラタングステン酸アンモニウム5水和物 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、モリブデン酸 $[\text{H}_2\text{MoO}_4]$ 、モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、トリメトキシボラン $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}]$ などが挙げられ、これらの水溶液や有機溶液を適宜使用できる。

【0025】本発明によれば、粉末状の光触媒も得られる。具体的には、半導体光触媒粉末に、固体酸を形成する酸化物(担持酸化物のみでも可)の前駆体溶液を含浸し、熱処理を行い半導体光触媒に固体酸を担持させることで本発明の光触媒が得られる。半導体光触媒粉末として、結晶子径が20nm以下の粉末を用いることが前記と同様の理由から好ましい。

【0026】本発明における固体酸は超強酸であることが好ましい。本発明において超強酸とは、100%硫酸より強い酸強度を有する酸と定義する。ハメットの酸度定数(H_0)で表すと100%硫酸は $H_0 = -11.93$ となり、 $H_0 \leq -11.93$ の酸強度を持つものが超強酸であり、 H_0 が小さな値ほど酸として強くなる。本発明に用いられる固体酸としては、100%硫酸よりも強い酸性を示すもの、すなわち、固体超強酸が好適である。

【0027】本発明において半導体光触媒表面に固体超強酸を形成させることで光触媒活性が大幅に向上する理由としては次のことが考えられる。

【0028】通常の条件では反応しない有機物でも固体超強酸上では、固体超強酸の触媒作用によりプロトンが付加した5配位の CH_5^+ のようなカルボカチオンが生成したり、 H^- が引き抜かれることによって CH_3^+ のようなカルベニウムイオンを生ずることが知られている。これらの反応中間体は熱力学的に不安定であるため、本発明における光触媒に光が照射された際生成する電子や正孔が前記反応中間体と容易に反応して分解されてしまうため光触媒活性が大幅に向上するものと考えられる。すなわち、半導体光触媒表面に固体超強酸を形成させることにより、有機物の分解除去が飛躍的に進行することになる。

【0029】また、Fe、Mn、Pt、Os、Ir、Ru、PdおよびRhからなる群から選ばれる1種以上の金属または該金属含有化合物を添加することでさらに有機物の分解除去が容易におこる理由としては、これらの

元素が助触媒となることが考えられる。

【0030】本発明における光触媒を用いることで、従来の TiO_2 に代表される光触媒に比べて格段の汚れ分解能、脱臭性、防黴性を付与できる。

【0031】また、本発明において、防黴性が発現する機構としては、次のように説明できる。本発明の光触媒への光照射により価電子帯に正孔が生成する。この正孔は強い酸化力を有するために、空気中の水分を酸化して光触媒表面に OH ラジカルを多数生成する。このため表面の濡れ性が向上し、防黴性が発現する。また表面に付着する汚れは、前述の固体酸および光触媒表面に生成した酸化力の非常に強い OH ラジカルにより分解除去され、濡れ性が長期に持続することとなる。

【0032】

【実施例】以下に実施例（例1、例3～7）および比較例（例2）をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

【0033】（例1）平均粒径が15nmの酸化チタン粒子を含有する酸化チタンソルの水溶液（6重量%）を石英ガラス上にスピンコートを行い、その後400℃で1時間熱処理して TiO_2 被膜を形成した。この被膜の膜厚は約100nmであり TiO_2 の結晶子径は17nmであった。

【0034】次にこの TiO_2 被膜付き石英ガラスを1規定の硫酸溶液中に5分浸漬し、その後600℃で20分焼成して半導体光触媒表面に固体酸を形成させた光触媒が付与された石英ガラスを得た。

【0035】この光触媒の光触媒活性を評価するため、タバコの悪臭の主成分であるアセトアルデヒドの光分解反応速度を評価した。実験は、5cm角の試料を3リットルの石英製角型反応管に入れ、アセトアルデヒド蒸気を反応管に導入し、光触媒面での紫外線（365nm）の照射強度が1.8mW/cm²となるように外部から試料にブラックライトを照射した。アセトアルデヒドの減少量をガスクロマトグラフで測定して、アセトアルデヒド分解の反応速度を求めた。アセトアルデヒドの減少量の経時変化から光分解反応は零次と考えられ、反応速度 k を算出した。その結果、反応速度 k は150μg/hr・cm²であった。

【0036】（例2）例1における TiO_2 被膜付き石英ガラスのみ（すなわち、1規定の硫酸溶液への浸漬なし）の光触媒活性を例1と同様に評価した結果、反応速度 k は18μg/hr・cm²であった。

【0037】（例3）例1と同様に TiO_2 被膜付き石英ガラスを得た後、メタタングステン酸アンモニウム〔(NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀)〕の1%水溶液に浸漬し、100℃で乾燥した後700℃で20分焼成してWO₃を TiO_2 に担持した光触媒を得た。例1と同様に評価した結果、反応速度 k は120μg/hr・cm²であった。

【0038】（例4）例1の酸化チタンソルに代えて酸化チタンの前駆体である2-エチルヘキサン酸チタンのトルエン溶液（5重量%）を用いた以外は例1と同様にして TiO_2 被膜付き石英ガラスを得た。被膜の膜厚は約100nmであり TiO_2 の結晶子径は7nmであった。

【0039】次にこの TiO_2 被膜付き石英ガラスをアンモニアに溶解したモリブデン酸〔H₂MoO₄〕の1%水溶液に浸漬し、100℃で乾燥した後、700℃で20分焼成してMoO₃を TiO_2 に担持した光触媒を得た。例1と同様に評価した結果、反応速度 k は140μg/hr・cm²であった。

【0040】（例5）例4の2-エチルヘキサン酸チタンのトルエン溶液に代えて、SrTiO₃の前駆体である2-エチルヘキサン酸チタンと2-エチルヘキサン酸ストロンチウムのトルエン溶液（SrTiO₃として2重量%）を用いた以外は例4と同様に $SrTiO_3$ 被膜付き石英ガラスを得た。被膜の膜厚は約100nmでありSrTiO₃の結晶形態は無定型であった。

【0041】次にこのSrTiO₃被膜付き石英ガラスを例4と同様にアンモニアに溶解したモリブデン酸〔H₂MoO₄〕の1%水溶液に浸漬し、MoO₃をSrTiO₃に担持した光触媒を得た。例1と同様に評価した結果、反応速度 k は150μg/hr・cm²であった。

【0042】（例6）例1で作成した光触媒を、2%の塩化白金酸溶液〔H₂PtCl₆・6H₂O〕に浸漬し、その後100℃で乾燥してPtを添加した光触媒を得た。Ptの担持酸化物のSO₄（酸化物換算）に対する添加量は、金属換算で2重量%であった。例1と同様に評価した結果、反応速度 k は650μg/hr・cm²であった。

【0043】（例7）例5で作成した光触媒を、2%の塩化イリジウム溶液〔IrCl₃〕に浸漬し、その後100℃で乾燥してIrを添加した光触媒を得た。Irの担持酸化物のMoO₃（酸化物換算）に対する添加量は、金属換算で5重量%であった。例1と同様に評価した結果、反応速度 k は700μg/hr・cm²であった。

【0044】（防黴性、防黴耐久性、防黴性の評価）例1～7で得られた光触媒について、下記方法により防黴性、防黴耐久性、防黴性を評価した。結果を表1に示す。なお、例1～6で得られた光触媒について、脱臭性、抗菌性についても評価したところ、太陽光の光エネルギーで、実用上十分な性能が得られた。

【0045】防黴性は、息を試料に吹きかけ、黴が完全に消えるまでの時間を測定した。試験は3回行いその平均時間を調べた。防黴耐久性は、60℃温水に3日浸漬後の防黴性を調べた。防黴性は、例1～7で得られた光触媒付き石英ガラスを一般家庭の風呂場（床面積約3

3 m²) の壁面のタイル (床面より 30 cm 上部) にセラミックス系接着剤で張り付けた。風呂の使用は 1 日延べ 2 時間、ほぼ連日とし、風呂場使用時は天井に取り付けてある 20 W の蛍光灯を点灯して 2 カ月後に試料表面の黴の発生を調べた。

【0046】

【表 1】

	初期防曇性	防曇耐久性	黴の発生の有無
例 1	曇発生なし	曇発生なし	発生なし
例 2	9. 8 秒	20. 3 秒	黒色の黴発生
例 3	曇発生なし	曇発生なし	発生なし
例 4	曇発生なし	曇発生なし	発生なし
例 5	曇発生なし	曇発生なし	発生なし
例 6	曇発生なし	曇発生なし	発生なし
例 7	曇発生なし	曇発生なし	発生なし

【0047】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 23/34
23/652
23/84
23/85
23/89
27/053
37/02
C 0 9 D 5/14
5/16
E 0 6 B 7/12

Z A B
Z A B
Z A B
Z A B
Z A B
3 0 1

B 0 1 J 23/34 M
23/84 Z A B M
23/85 Z A B M
23/89 Z A B M
27/053 Z A B M
37/02 3 0 1 Z
C 0 9 D 5/14
5/16
E 0 6 B 7/12
B 0 1 J 23/64 1 0 3 M